



TITLE:

Development of Functional Organic  
Materials with an Intramolecular B-N  
Coordination Bond as a Key Scaffold(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Shimogawa, Hiroyuki

---

CITATION:

Shimogawa, Hiroyuki. Development of Functional Organic Materials with an  
Intramolecular B-N Coordination Bond as a Key Scaffold. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20394>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-03-22に公開

|  |   |    |         |
|--|---|----|---------|
| 京都大学   | 博士（工学）  | 氏名 | 下 河 広 幸 |
| 論文題目   | Development of Functional Organic Materials with an Intramolecular B–N Coordination Bond as a Key Scaffold（分子内 B–N 配位結合を鍵骨格にもつ機能性有機材料の開発） |    |         |
| <p>本論文は、分子内 B–N 配位結合の形成による電子・構造修飾を利用した分子設計指針に基づく一連の機能性有機材料の開発とそれらの特性評価に取り組んだ成果についてまとめたものであり、序論を含む 6 章からなっている。</p> <p>序論では、ホウ素がもつ特性のうち空の p 軌道に由来する高いルイス酸性に着目し、分子内配位結合の形成による電子構造修飾法について示している。また、これまでに報告された骨格の具体例を挙げながら、化合物の機能が示された。最後に、本手法を基軸とした独自の分子設計を示すとともに、その概要が示されている。</p> <p>第 1 章では、四配位ホウ素を含む BODIPY 骨格がもつ高い電子受容性をさらに高めるという観点から、縮環構造の最も効果的な導入位置の検討が行われた。モデル化合物として、BODIPY 骨格の <i>b</i>, <i>g</i> 結合へ縮環構造を導入したジチエノ縮環体とジベンゾ縮環体が合成された。これらの基礎特性を評価した結果、本構造修飾により、電子受容性が著しく向上し、光吸収ピークが大きく長波長シフトすることが見出された。理論計算の結果から、これらの物性の発現は、<i>b</i>, <i>g</i> 結合へ縮環構造の導入により、キノイド構造とアザフルベン構造の寄与が大きくなることに起因することが示された。本成果は、電子求引基などを導入することなしに <math>\pi</math> 骨格の電子受容性を著しく向上させたという点で、BODIPY 骨格の電子構造修飾に新たな指針を与えるものである。</p> <p>第 2 章では、アザフルベン骨格の高い電子受容性に着目して、ジピロリルエタンジオンを分子内配位結合により 2 つのホウ素置換基で架橋した新たな電子受容性骨格が設計・開発された。X 線構造解析の結果、本骨格では、分子内配位結合の形成により、ジピロリルエタンジオン部位にアザフルベン二量体の構造特性の寄与が現れることが示された。また、サイクリックボルタンメトリーの結果、本骨格が著しく高い電子受容性を示すことが明らかにされた。また、本骨格と電子供与性骨格とを組み合わせせた D–A–D 色素が開発され、本化合物が可視光領域にほぼ吸収ピークをもたずに 922 nm をピークとして 1100 nm にまでおよぶ近赤外領域に吸収帯を示すことが明らかにされた。また、本近赤外色素は酸素が共存した希薄溶液中での光照射下においても著しく高い安定性を示し、四配位ホウ素骨格を用いた高い電子受容性骨格の有用性が実証された。本研究により得られた成果は、近赤外色素の開発に新たな分子設計指針を与えるものであり、今後、光センサーや光線力学療法の増感剤など様々な応用展開に向けた、新たな近赤外色素材料の開発につながるものと期待できる。</p> <p>第 3 章では、嵩高い Mes<sub>2</sub>B 基をもつジチエニルベンゾチアジアゾールが合成され、本化合物が、分子内 B–N 配位結合の可逆的な形成と開裂に基づいて、ソルバトクロミズムやサーモクロミズム、メカノクロミズムを示すことが見出された。光物性測定や、X 線構造解析、理論計算の結果、本化合物では嵩高いホウ素置換基と分子内 B–N 配位結合の形成により生じるひずみに由来して、溶媒や温度、固体中でのパッキング力などに依存して、分子内 B–N 配位結合が可逆的に形成・開裂することが示された。本化合物は、分子内 B–N 配位結合の形成・開裂により <math>\pi</math> 電子骨格の電子構造が大きく変化することを反映して、これら外部刺激に応答してクロミック現象を発現することが明らかにされた。本成果は、クロミック材料の開発において新たな分子設計指針を提唱するものであり、今後のクロ</p> |   |    |         |

|  |        |    |         |
|--|--------|----|---------|
| 京都大学   | 博士（工学） | 氏名 | 下 河 広 幸 |
| <p>ミック材料の開発においても重要な意義をもつものと考えられる。</p> <p>第4章では、色素増感型太陽電池（DSSC）のための有機色素材料の開発が行われた。DSSCの高効率化には優れた色素材料の開発が求められている。そのための分子設計では、太陽光のより広い領域の吸収と各電極への効率的な電荷注入の観点から、材料のエネルギー準位の精密な制御が求められる。本研究ではこれに対するアプローチとして、ホウ素修飾チエニルチアゾール骨格がB-N配位結合に由来して高い電子受容性を発現し、さらにホウ素上の置換基の選択による電子構造が制御できることに着目して、本骨格を鍵電子受容性骨格として用いた一連のD-<math>\pi</math>-A色素材料が開発された。これらの色素材料の光物性・電気化学特性の評価の結果、分子内B-N配位結合を用いた構造修飾により、LUMO準位を選択的に精密に制御できることが実証された。実際に、これらを用いたDSSCが作製され、その太陽電池特性と色素の電子構造との相関関係についての詳細な検討がなされている。その結果、これらの色素はLUMO準位の低下に伴う光吸収波長の長波長シフトに対応して、DSSCではより大きな短絡電流密度を与えることが明らかとなった。本研究で得られた成果は分子内B-N配位結合を利用した本分子設計の有用性を示すものであり、今後の色素材料の開発に重要な知見を与えるものである。</p> <p>第5章では、第4章で得られた知見をもとに、近赤外を含む幅広い領域での光電変換特性を示す有機色素材料が開発された。すなわち、ジケトピロロピロール骨格が比較的狭い<math>\pi</math>-<math>\pi^*</math>ギャップをもつことに着目し、これを<math>\pi</math>スペーサー骨格として分子内B-N配位結合をもつ電子受容性骨格と組み合わせたD-<math>\pi</math>-A色素が新たに開発された。これらの色素を用いてDSSCを作製し、その特性を評価した結果、DPPを<math>\pi</math>スペーサーに用いた色素は、近赤外領域（<math>\sim 900</math> nm）にまで及ぶ光電変換特性を示し、著しく高い短絡電流密度（<math>\sim 19.8</math> mA cm<math>^{-2}</math>）が得られることが実証された。これら色素の電子構造とセルの作製条件の検討により、さらに高いDSSC特性を得るための電子構造に関する知見も得られている。本研究で得られた成果は、色素の光吸収波長の長波長化を志向した分子設計指針を提唱するとともに、色素材料に求められるLUMO準位を具体的に提案するものとなった。今後、色素のエネルギー準位の最適化が、高い光電変換効率を実現する有機色素材料の開発につながるものと期待できる。</p> <p>以上のように、本研究では、分子内B-N配位結合の形成による電子・構造修飾を切り口とした独自の分子設計に基づいて、著しく高い電子受容性をもつ骨格、近赤外吸収色素、クロミック材料、および、DSSCのためのLUMO準位の精密な制御が可能な一連の色素材料が開発された。本研究で得られた成果は、分子内配位結合による電子構造修飾の活用法に新たな指針を提示するものであり、低いLUMO準位の実現が必要な低バンドギャップ材料や、<math>\pi</math>共役化合物の電子構造がデバイス性能の鍵を握る有機エレクトロニクス材料の開発に向けた分子設計にも新たな指針を与えるものである。</p> |        |    |         |

本論文は、分子内 B-N 配位結合の形成による電子・構造修飾を利用した分子設計指針に基づく一連の機能性有機材料の開発とそれらの特性評価に取り組んだ成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 分子内 B-N 配位結合をもつボロンジピロメテン (BODIPY) 骨格に対して、その b, g 結合へ縮環構造を導入したジチエノ縮環体とジベンゾ縮環体が合成された。本構造修飾では、縮環部位と BODIPY 骨格にそれぞれキノイド構造とアザフルベン構造の寄与が大きく現れることに起因して、 $\pi$  骨格の電子受容性が向上し、HOMO-LUMO ギャップが減少することを明らかにしている。
2. ジピロリルエタンジオン骨格を 2 つの  $\text{BF}_2$  基で架橋すると、アザフルベン二量体の構造特性の寄与が現れることに起因して、著しく高い電子受容性が発現することが見出された。この化合物を効率的に合成する手法が、嵩高い有機塩基を用いる条件を利用することを鍵として開発され、構造異性体との選択的な合成法をも見出されている。また、本骨格を電子受容性骨格としてもつ D-A-D 色素が合成され、この色素は可視部に吸収をもたず、近赤外領域に特徴的な吸収を示すことが明らかにされた。
3. 嵩高い  $\text{Mes}_2\text{B}$  基をもつジチエニルベンゾチアジアゾールが開発され、この化合物が分子内 B-N 配位結合を可逆的に形成することが見出された。また、本化合物が、この平衡に基づきソルバトクロミズムやサーモクロミズム、メカノクロミズムを示すことが見出された。
4. 色素増感型太陽電池 (DSSC) のための有機色素材料として、分子内 B-N 配位結合をもつ骨格を電子受容性骨格として用いた一連の D- $\pi$ -A 色素が開発された。これらの色素は、ホウ素上の置換基効果により LUMO 準位の精密な制御が可能であり、LUMO 準位の低下に伴う光吸収波長の長波長シフトに対応して、これらを用いた DSSC では大きな短絡電流密度を与えることが示された。さらに、酸化チタンへの配位部分の構造修飾を組み合わせることにより、DSSC の性能向上が図られた。
5. 幅広い波長領域での光電変換特性の実現を志向して、狭い  $\pi$ - $\pi^*$  ギャップをもつジケトピロロピロール骨格を  $\pi$  スペーサー骨格として組み込んだ D- $\pi$ -A 色素が開発された。本色素を用いた DSSC の特性が評価された結果、本色素が近赤外領域にまで及ぶ光電変換特性を示し、特にピリジン誘導体を含まない電解質溶液を用いた DSSC において、著しく高い短絡電流密度を与えることが実証された。

以上、本論文は、分子内 B-N 配位結合の形成による電子・構造修飾を利用した分子設計に基づき、一連の機能性有機材料を開発し、化合物の構造と物性相関についてまとめたものであり、今後の機能性有機材料開発の基礎・応用の両面において、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。